

附件 2:

学校编码: 10384

分类号_____密级_

学号: 200336017

UDC _

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

近化学计量 SiC 纤维形成机理的研究

Mechanism of Formation of Near-stoichiometric SiC Fibers

蔡智慧

指导教师姓名: 陈立富 教授

专业名称: 材料学

论文提交日期: 2006 年 6 月

论文答辩时间: 2006 年 7 月

学位授予日期: 2006 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006 年 7 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人(签名):

年 月 日

目录

摘要	I
ABSTRACT	II
第一章 绪言	1
1.1 连续 SiC 纤维应用背景	1
1.2 先驱体法制备连续 SiC 纤维简介	1
1.2.1 先驱体法制备连续 SiC 纤维的基本原理	1
1.2.2 先驱体法制备连续 SiC 纤维的研究现状	2
1.3 SiC 纤维的高温稳定性及其影响因素	4
1.3.1 Nicalon 纤维	4
1.3.2 Hi-Nicalon 纤维	4
1.3.3 近化学计量比 SiC 纤维	6
1.3.4 影响 SiC 纤维高温性能的内部因素	6
1.4 先驱体法制备 SiC 纤维的发展趋势	7
1.5 获得近化学计量比 SiC 纤维的方法	8
1.5.1 利用新型共聚物作为先驱体	8
1.5.2 热解过程中采用还原性气体脱碳	8
1.5.3 通过烧成过程中 SiC _x O _y 相高温分解脱氧脱碳	9
1.6 本论文的主要研究内容、拟解决的科学问题及创新点	10
1.6.1 主要研究内容和拟解决的科学问题	10
1.6.2 创新点	11
参考文献	12
第二章 实验	19
2.1 原材料	19
2.2 设备及仪器	19
2.3 含铝 SiC 纤维的制备	19
2.3.1 熔融纺丝	19
2.3.2 不熔化处理	20

2.3.3 热解	20
2.3.4 烧成	21
2.4 失重及收缩测试	21
2.5 力学性能测试及表征方法	21
2.5.1 SiC 纤维单丝拉伸试样的制备	22
2.5.2 力学性能测试	22
2.6 元素分析	23
2.6.1 氧含量	23
2.6.2 碳含量	23
2.6.3 铝含量	24
2.6.4 硅含量	25
2.7 密度测试	25
2.8 纤维的微观结构及物相分析	26
2.8.1 SEM	26
2.8.2 XRD	27
参考文献	28
第三章 氧含量对近化学计量 SiC 纤维形成的影响及机理	30
3.1 Si-Al-C-O 纤维的制备	30
3.2 化学组成分析	30
3.3 SEM 分析	35
3.4 收缩率与密度	42
3.5 XRD 分析	44
3.6 力学性能	46
3.7 本章小结	48
参考文献	49
第四章 烧结助剂对近化学计量 SiC 纤维形成的影响及机理	50
4.1 Si-Al(B)-C-O 纤维的制备	50
4.2 化学组成分析	50
4.3 SEM 分析	53

4.4 收缩率与密度	58
4.5 XRD 分析.....	60
4.6 力学性能	62
4.7 本章小结	64
第五章 结论	65
第六章 未来工作展望	66
攻读硕士期间论文发表情况	67
致谢	68

厦门大学博硕士学位论文摘要库

CONTENTS

ABSTRACT(Chinese)	I
ABSTRACT	II
CHAPTER 1	
Introduction	1
1.1 Background of continuous SiC fibers	1
1.2 Research progresses in polymer-derived continuous SiC fibers	1
1.2.1 Basic principle	1
1.2.2 Current status.....	2
1.3 High temperature stability of SiC fibers	4
1.3.1 Nicalon	4
1.3.2 Hi-Nicalon	6
1.3.2 Near-stoichiometric SiC fibers.....	6
1.3.2 Major factors affecting high temperature stability of SiC fibers	6
1.4 Tend of development of the polymer-derived continuous SiC fibers	7
1.5 Major methods for preparation of near-stoichiometric SiC fibers	8
1.5.1 Synthesis of novel copolymer precursors	8
1.5.2 Reduction of carbon by heating in reducing atmosphere	8
1.5.3 Reduction of carbon by carbothermal reactions	9
1.6 Plans and innovation of the work	10
1.6.1 Plans of the work	10
1.6.2 Innovation of the work.....	11
References	12
CHAPTER 2	
Experiment	19
2.1 Materials	19
2.2 Equipment and apparatus	19

2.3 Preparation of SiC fibers	19
2.3.1 Melt-spinning	19
2.3.2 Curing	20
2.3.3 Pyrolysis.....	20
2.3.4 Sintering.....	21
2.4 Measurement of weight lost and shrinkage	21
2.5 Measurement of mechanical properties	21
2.5.1 Preparation of testing tabs	22
2.5.2 Mechanical testing.....	22
2.6 Chemical analysis	23
2.4.1 Oxygen.....	23
2.4.2 Carbon.....	23
2.4.3 Aluminum.....	24
2.4.2 Silicon	25
2.7 Measurement of density	25
2.8 Microstructure and phase analysis	26
2.5.1 SEM	26
2.5.2 XRD	27
References	28
 CHAPTER 3	
Effect of oxygen content on the formation of near-stoichiometric SiC fibers	
fibers	30
3.1 Preparation of Si-Al-C-O fibers	30
3.2 Chemical composition of sintered fibers	30
3.3 SEM analysis	35
3.4 Shrinkage and density	42
3.5 XRD analysis	44
3.6 Mechanical properties	46
3.7 Summary	48

References.....	49
CHAPTER 4	
Effect of sintering additives on the formation of near-stoichiometric SiC fibers.....	50
4.1 Preparation of Si-C-O fibers.....	50
4.2 Chemical composition of sintered fibers	50
4.3 SEM analysis.....	52
4.4 Shrinkage ratio and density.....	58
4.5 XRD analysis.....	60
4.6 Mechanical properties	62
4.7 Summary	64
CHAPTER 5	
Conclusions.....	65
CHAPTER 6	
Perspectives of the future work.....	66
Published papers	67
Acknowledgements.....	68

摘要

近化学计量比 SiC 是先驱体法制备超耐高温 SiC 纤维发展的主要方向。在先驱体中引入少量的烧结助剂，可生成近化学计量 SiC 纤维。

本论文以纯 PCS、含铝 PCS、含铝和硼的 PCS 为原料，经熔融纺丝、氧化交联、热解后得 Si-Al(B)-C-O 纤维，然后通过化学组成、微观结构、物相和力学性能等分析，研究 Si-Al(B)-C-O 纤维在 1300~1800℃ 烧成过程中发生的物理化学变化，研究氧含量、烧结助剂对近化学计量 SiC 纤维形成的影响和机理。

研究发现，烧结助剂的存在和严格控制氧化交联过程中所引进氧的含量是制备高性能近化学计量 SiC 纤维的必要条件。当纤维中存在相对于化学计量 SiC 过剩碳时($C/Si > 1$)，过剩碳首先以 CO 的形式从 SiC_xO_y 中脱除；当过剩的碳完全反应掉后，如果纤维中还存在氧，过量氧以 CO 和 SiO 形式脱除，使纤维的化学组成实现“自调节”，从而维持近化学计量。少量的铝能促进烧结致密化，但是铝含量对致密化程度影响不显著，在含铝的纤维中同时引进少量硼能够显著提高致密化效果，获得完全烧结的 SiC 纤维。少量烧结助剂还可以显著抑制 SiC 晶体的生长，获得较小晶粒的 SiC 纤维，有利于强度提高。

同时含铝和硼的 PCS 纤维在烧成过程中，纤维的强度与处理温度之间呈“马鞍”形变化趋势，在 1500℃ 达到最低值，然后迅速提高，纤维的化学组成和密度都接近化学计量的 SiC，表明铝和硼共同存在可以有效促进 SiC 纤维的烧结，形成化学计量的 SiC 纤维。

关键词：近化学计量 SiC 纤维；氧含量；烧结助剂

ABSTRACT

Stoichiometric silicon carbide (SiC) is most promising to satisfy the requirements by high performance fiber-reinforced ceramic matrix composites. It has proved to be possible to produce stoichiometric SiC fiber through the addition of a small amount of additives in the polymer precursor.

In this work, polycarbosilane (PCS), PCS containing aluminum, PCS containing aluminum and boron are used as the precursor polymers. They are melt-spun into precursor fibers, oxidation-cured to render infusible, pyrolysed in inert atmosphere to form Si-Al(B)-C-O fibers. The ceramic fibers are further subjected to high temperature firing at 1300~1800°C to form SiC fibers. The effects of oxygen and additive are studied on the formation of near-stoichiometric SiC fibers, and the underlining mechanisms are also investigated.

It is found that the strict control of oxygen content in the cured fibers and the presence of sintering additives are indispensable to the production of near-stoichiometric SiC fibers. When C/Si molar ratio is over 1, the excess carbon is released as CO gas as the result of the decomposition of SiC_xO_y ; if there still exists oxygen after the removal of carbon, the excess oxygen is released as CO and SiO vapor, maintaining near-stoichiometric SiC as the residue (i.e. the chemical composition is self-adjusting to maintain C/Si close to unity); less than 1% aluminum is beneficial to the densification of the SiC fibers, though the effect is not sensitive to aluminum content; Much better densification effect is realized by the presence of both aluminum and boron, with fully dense SiC fibers obtainable. The sintering additives retard the growth of SiC crystals, resulting in smaller grain size, and hence better fiber strength.

For the precursor fibers which contain both aluminum and boron, the strength changes as a function of temperature in a curve shape of saddle, reaching to the minimum at 1500°C and then going up quickly at high sintering temperatures. The C/Si ratio of the resultant fibers is close to unity, indicating that aluminum and boron is effective sintering additive for the preparation of near-stoichiometric SiC fibers.

Keywords: near-stoichiometric SiC fibers; oxygen content; sintering additives

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪言

1.1 连续 SiC 纤维应用背景

连续碳化硅纤维是一种高比强度、高比模量、耐高温、抗氧化、耐化学腐蚀的新型陶瓷材料，是先进复合材料的重要增强体之一。其形貌照片见图 1.1。



图 1.1.1 SiC 纤维照片^[1]

碳化硅纤维可应用于高性能发动机、核聚变炉等尖端领域。如 SiC 纤维的织布已用作航天飞机外壁瓦片上的耐高温密封材料（间隙填充料）；SiC 纤维增强聚合物基复合材料，由于其优良的

机械特性及碳纤维所没有的透波性与吸波性，正在被用作飞机机体结构材料；金属基复合材料如 SiC/Al，由于其轻质高强、高耐热性、耐疲劳性，因此在飞机及汽车用部件、一般机械部件、体育用品等方面得到应用；在陶瓷基复合材料上，如 SiC 纤维增强玻璃基复合材料、SiC 纤维增强 SiC 基复合材料都表现出显著的增韧效果，使其在宇宙火箭及航空喷气发动机的耐热部件方面正在得到越来越广泛的应用。

世界各国科学家对制备连续 SiC 纤维展开了广泛的研究，日本的 Nippon Carbon 公司、Ube Industries 公司、美国的 Dow Corning 公司、Michigan 大学、Florida 大学、德国的 Bayer 公司等都在此领域进行了大量的研究工作，取得了重大进展。由于 SiC 纤维强烈的军事应用背景，各国把它列为战略性物资。日、美、德等国都独立发展，并严格限制出口，对我国实行严密的技术封锁。为了打破西方国家的封锁，满足国内先进复合材料和武器装备研制的需要，独立自主研究和开发 SiC 纤维已迫在眉睫。

1.2 先驱体法制备连续 SiC 纤维简介

1.2.1 先驱体法制备连续 SiC 纤维的基本原理

先驱体转化法制备连续 SiC 纤维是 1975 年日本东北大学矢岛圣使 (Yajima) 教授^[2-5]首先提出的, 然后由日本 Nippon Carbon 公司取得专利实施权, 于 20 世纪 80 年代初实现了工业化生产, 成功开发月产 100kg 的连续 SiC 纤维工业生产线, 以“Nicalon”商品名销售^[6]。整个生产工艺如图 1.2 所示, 分为聚碳硅烷 (Polycarbosilane, PCS) 的合成、熔融纺丝、不熔化处理、高温烧成四大工序。即首先由二甲基二氯硅烷 (Dimethyldichlorosilane, DMDCS) 脱氯聚合获得聚二甲基硅烷 (Polydimethylsilane, PDMS), 再经

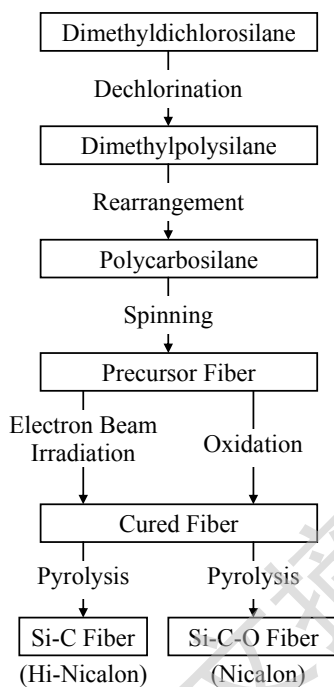


图 1.2 碳化硅纤维制造工艺流程图^[7,8]

过高温 (450°C~500°C) 热分解、重排、缩聚转化为 PCS; PCS 在多孔纺丝机上熔融纺丝成 500 根一束的连续 PCS 纤维; 再经过空气中 200°C 氧化或电子束辐照得到不熔化 PCS 纤维; 然后在 1100~1200°C 惰性气氛中热解使聚碳硅烷支链上的甲基、氢脱除, 而只残存 Si-C 键骨架, 得到 β -SiC 结构的连续 SiC 纤维^[9]。

先驱体法制备连续 SiC 纤维的特点是: 有机聚合物热分解可制得传统方法难以得到的细直径连续 SiC 纤维, 便于编织; 具有良好的工艺性、可低温烧成, 容易实现商品化; 可通过分子设计获得含有不同元素组成的先驱体聚合物, 经热分解转化成多元复相的陶瓷纤维, 如 Ube Industries 公司的 SiC 纤维含少量金属元素 (Tyranno 系列)^[10-15]、美国 Dow Corning 公司的 Sylramic 纤维含有 B^[16,17]、德国 Bayer 公司的 Siboramic^[18] 纤维含有 B 和 N 等。由于先驱体法制备连续 SiC 纤维具有一系列优点而占据了主导地位, 得到了迅速发展^[2-5,19-22]。

1.2.2 先驱体法制备连续 SiC 纤维的研究现状

自 Yajima 发明先驱体法制备 SiC 纤维以来, 随着美、日、欧洲国家对 Nicalon 纤维的应用研究, 特别是美国在航天、航空、兵器等领域大量使用 SiC 纤维, 使

Nicalon纤维需求量不断增加，并对性能提出了越来越高的要求。Nippon Carbon公司在Nicalon纤维的基础上，不断改进工艺，采用电子束辐照法制得了抗蠕变性和抗氧化性更好的Hi-Nicalon纤维^[23-26]和Hi-Nicalon-S^[27-28]纤维。Hi-Nicalon纤维已于1995年实现工业化生产。

Ube Industries公司在先驱体聚碳硅烷(PCS)合成中引入Ti，制备出含钛的SiC纤维，商品名为Tyranno，并在90年代后期建成月产1吨的生产线。该公司还成功地在纤维中引入Zr、Al等元素，开发出了耐热级Tyranno Lox^[13,29-32]、Tyranno ZM^[33-35]、Tyranno SA^[15]等产品，耐热温度可达1500℃以上^[11-13]。

表 1.1 先驱体转化法制备的 SiC 纤维的主要性能

Trade mark	Nicalon NLM 202	Hi-Nicalon	Hi-Nicalon- S	Tyranno Lox-M	Tyranno SA	Sylramic	Bayer AG
Manufacturer	Nippon Carbon	Nippon Carbon	Nippon Carbon	Ube Industries	Ube Industries	Dow Corning	Siboramic
Diameter (μm)	14	14	12	11	10	10	12-14
Density (g/cm ³)	2.55	2.74	3.0	2.48	3.0	3.1	1.85
Composition (%)*	Si	56.6	62.4	68.9	55.4	67.8	~34
	C	31.7	37.1	30.9	32.4	31.3	12
	O	11.7	0.5	0.2	10.2	0.3	0.8
	N	--	--	--	--	--	0.4
	B	--	--	--	--	--	2.3
	Al	--	--	--	--	0.6	--
	Ti	--	--	--	--	--	2.1
Tensile Strength (GPa)	3.0	2.8	2.6	3.3	2.5	3.0	4.0
Young's modulus (GPa)	190	280	420	187	330	390	290
Heat resistance (°C)	1200	1400	1600	1300	1800	1500	1800
Price (\$/Kg)	1200	7000	>7000	7000	--	10000	--

(* 化学组成中的“%”表示质量百分比，下文中如无特别说明，“%”均指质量百分比。)

20世纪90年代初，美国 Dow Corning公司在SiC纤维的制备过程中引入B，再在1800℃高温下烧结制得近化学计量的多晶Sylramic纤维^[16]，具有高结晶度、高强度、高模量，在1600℃的氩气中处理10h，纤维强度仍保持在2.8GPa以上。德国的Bayer AG公司在20世纪90年代合成了聚硼氮硅烷 (Polyborosilazane,

PBSN)先驱体,并制得了在2000℃仍能基本维持无定型态的SiBN(C)连续长纤维,其商品名为Siboramic^[18,36]。

我国国防科技大学于1980年开始进行先驱体转换法生产SiC纤维的研究,制得的KD-I型SiC纤维的主要性能已接近日本普通Nicalon的指标^[37,38],现已实现月产500公斤连续SiC纤维的中试生产。

各种先驱体法制备的SiC纤维的主要性能列于表1.1。经过20余年的发展, SiC纤维已实现了工业化生产,并在航空、航天等广泛领域得到应用。但是SiC纤维生产成本高(见表1.1),严重限制了其在民用领域的大规模应用。

1.3 SiC 纤维的高温稳定性及其影响因素

SiC纤维的高温稳定性主要是指纤维在高温下力学性能的稳定性以及与之相关的化学组成和结构的稳定性。纤维力学性能稳定性可以通过测量高温热处理前后平均强度以及强度分散性来表征。表征陶瓷纤维化学组成和结构的高温稳定性的手段很多,比如通过元素定量分析,也可利用固体NMR, XRD和SEM等技术对纤维的化学组成和结构进行表征。

1.3.1 Nicalon 纤维

Nicalon 纤维的微观结构主要由 β -SiC 纳米晶、非晶态 SiC_xO_y 相和过量游离碳组成^[13,39-47]。氧是在空气不熔化处理过程中引进的,含量约 15%;由于 PCS 中 C/Si 原子比接近 2/1,因此 Nicalon 纤维中还有 10%左右的游离碳^[41-45]。无定型态 SiC_xO_y 属于高温热力学不稳定相^[48-50],当温度高于 1200℃时,发生如(1-1)式分解^[39,51-52]:



所生成的 SiO 和 CO 气体从纤维内部扩散逸出,形成微孔洞,使结构的完整性遭到破坏,同时游离碳进一步结晶,在纤维中造成缺陷。上述过程伴随着 SiC 晶粒的迅速长大,破坏了控制纤维力学强度的非晶态连续相,导致力学性能急剧降低^[48-56],见图 1.3。因此 Nicalon 纤维长期工作温度在 1100℃以下。

1.3.2 Hi-Nicalon 纤维

Hi-Nicalon 纤维的微观结构主要由 β -SiC 纳米晶、过量游离碳和少量非晶态 SiC_xO_y 相组成^[57]。由于 Hi-Nicalon 纤维制备过程中采用无氧电子束辐照工艺进行原丝的不熔化处理,因此纤维中氧含量只有约 0.5%, SiC_xO_y 复合相较少。从

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库